

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: 0 493 769 A1

US 5254652 A2

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91122069.7

22 Anmeldetag: 21.12.91

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C08F 210/02, //(C08F210/02,  
218:08,218:10)

30 Priorität: 29.12.90 DE 4042206

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.07.92 Patentblatt 92/28

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Reimann, Werner, Dr.  
Am Kreyenbergshof 2a  
W-4100 Duisburg(DE)  
Erfinder: Feustel, Michael, Dr.  
Freiherr-v.-Stein-Strasse 35  
W-6233 Kelkheim(DE)  
Erfinder: Hobes, John, Dr.  
Ernastrasse 2b  
W-4220 Dinslaken(DE)

54 Terpolymerisate des Ethylens, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Additive für Mineralöledestillate.

57 Die Erfindung betrifft durch gemeinsame Polymerisation von Ethylen, Vinylacetat und Neodecansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester erhaltene Terpolymerisate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Additive für Mineralöledestillate.

U 493 769 A1

als auch in den durch Destillation gewonnenen Weiterverarbeitungsprodukten des Rohöls eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch ihre Verwendung in Mineralöldestillaten, insbesondere Mineralölmitteldestillaten. Hierunter werden Kohlenwasserstofffraktionen verstanden, die zwischen 150 und 400°C siedend. Beispiele für derartige Rohöldestillate sind Petroleum, leichte Heizöle und Dieselkraftstoff. Von besonderer Bedeutung sind Mitteldestillate wie Heizöl EL und Dieselkraftstoff.

Neben der Zusammensetzung ist wesentliches Kriterium der neuen Terpolymerisate die mittlere Molekularmasse ( $\bar{M}_n$ ). Sie wird im Dampfphasenosmometer unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel gemessen und beträgt 500 bis 5.000 g · mol<sup>-1</sup>. Als Fließverbesserer werden bevorzugt Terpolymerisate mit einer mittleren Molekularmasse von 1000 bis 3000 g · mol<sup>-1</sup> eingesetzt.

Die bei 140°C gemessene Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Terpolymerisate beträgt 20 bis 1000 mPa · s, als Fließverbesserer besonders geeignet sind Terpolymerisate mit einer Schmelzviskosität (bei 140°C) von 40 bis 300 mPa · s.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Terpolymerisate aus Ethylen, Vinylacetat und Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester geht man von Gemischen der Monomeren aus. Die Vinylester der Neononansäure und der Neodecansäure sind Handelsprodukte, die z.B. durch Umsetzung der ihnen zugrundeliegenden Säuren mit Acetylen erhalten werden. Neononansäure und Neodecansäure (beide Bezeichnungen sind Handelsnamen, entsprechende Produkte befinden sich auch unter dem Namen Versatidsäure 9 bzw. Versatidsäure 10 auf dem Markt) sind tertiäre Carbonsäuren, die man durch Koch-Synthese, d.h. Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser, herstellt.

Die Ausgangsstoffe werden nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmans Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seiten 169 bis 178) in Gegenwart von Initiatoren wie Sauerstoff, Peroxiden, Hydroperoxiden oder Azoverbindungen polymerisiert. Die Umsetzung der Monomeren erfolgt bei Drücken zwischen 50 und 700 MPa und bei Temperaturen zwischen 100 und 350°C. Bevorzugt werden Drücke von 150 bis 300 MPa und Temperaturen zwischen 120 und 325°C. Die mittlere Molekularmasse  $\bar{M}_n$  der Terpolymerisate wird durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur bei gegebener Zusammensetzung des Monomerengemisches und gegebenenfalls durch Zusatz eines Molekularmassenreglers eingestellt. Als Molekularmassenregler haben sich z.B. gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde oder Ketone bewährt. Sie werden in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, angewendet. Ein besonders geeigneter Molekularmassenregler ist Propionaldehyd.

Um Polymerisate der beanspruchten Zusammensetzung zu erhalten, setzt man Monomerengemische ein, die außer Ethylen und gegebenenfalls einem Molekularmassenregler 5 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 30 Gew.-% Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester enthalten. Mit dem gegenüber dem Terpolymerisat höheren Vinylsteranteil (sowohl der Neosäuren als auch der Essigsäure) im Monomerengemisch trägt man der unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeit der Monomeren Rechnung. Die Polymerisate fallen als farblose Schmelzen an, die bei Raumtemperatur zu wachsartigen Feststoffen erstarren.

Die Polymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, durchgeführt. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wenngleich sich die lösungsmittelfreie Arbeitsweise besonders bewährt hat. Bevorzugt führt man die Polymerisation in Rohrreaktoren durch.

Die erfindungsgemäßen Terpolymerisate werden Mineralöldestillaten in Form von Lösungen zugesetzt. Als Lösungsmittel geeignet sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfractionen und insbesondere Kerosin. Durch die neuen polymeren Verbindungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Terpolymerisat, bezogen auf das Destillat. Das Terpolymerisat kann allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, beispielsweise mit Entwachsungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder Schlamminhibitoren. Ebenso ist es möglich, Gemische der erfindungsgemäßen Terpolymerisate einzusetzen, deren Komponenten sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und/oder ihrer mittleren Molekularmasse unterscheiden.

Die Herstellung der neuen Terpolymerisate und ihre Eigenschaften werden in den Beispielen 1 bis 18 beschrieben, Einzelheiten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Beispiele 1 bis 16 betreffen Polymerisate, die Neononansäurevinylester, die Beispiele 17 und 18 solche, die Neodecansäurevinylester enthalten. Die Verwendung der neuen Terpolymerisate als Additive für Mineralöldestillate ist in Tabelle 2 dargestellt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Filtrationsprüfung und in Tabelle 4, als Maßstab für ihre Handhabung, die Pour Points erfindungsgemäßer Terpolymerisate aufgeführt.

Die Beispiele erläutern die Erfindung lediglich, beschränken sie aber nicht auf die hier wiedergegebenen speziellen Ausführungsformen.

Tabelle 1: Herstellung der Terpolymerisate

Bei- spiel Nr.	Reak- tions- druck (MPa)	Reak- tions- tempe- ratur (°C)	Zusammensetzung des Reaktionsgemisches			Initiator (Gew.-% bez. auf Ethylen)	Moderator (Gew.-% bez. auf Monomere)	Ausbeute (% bez. auf Einsatz)
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Vinyl- acetat	Neononsäure- (Neodecansäure- vinylester auf Reaktionsgemisch)			
			(Gew.-% bez. auf Reaktionsgemisch)					
1	150	230	63,8	9,6	24,7	40	1,9	19,4
2	150	230	73,0	14,6	10,0	55	2,4	16,9
3	150	230	63,1	15,0	19,7	140	2,1	19,7
4	150	230	68,0	19,6	10,2	75	2,2	18,1
5	150	230	63,2	19,8	15,0	75	2,1	20,0
6	150	230	68,4	24,8	4,5	300	2,2	18,4
7	150	230	63,7	24,7	9,6	350	2,1	19,1
8	150	230	59,0	24,3	14,8	400	1,9	19,3
9	150	230	63,5	29,4	4,8	300	2,3	19,8
10	150	230	58,9	29,4	9,6	350	2,1	20,6
11	150	230	53,7	29,6	14,8	400	2,0	20,8
12	200	160	66,1	24,0	4,1	190	5,9	9,2
13	200	160	61,5	23,8	9,2	225	5,5	10,3
14	200	160	57,0	23,5	14,3	265	5,2	11,4
15	200	160	61,1	28,3	4,6	225	6,0	9,8
16	200	160	56,4	28,2	9,2	265	6,3	11,5
17	160	230	61,9	31,7	4,5	300	1,9	20,1
18	160	230	59,6	30,4	7,9	350	2,1	20,7

gekennzeichnet:

Charakteristik der Mitteldestillate

Mittel- destillat	Siedeanalyse ASTM D 86 (°C)			CFPP-Blindwert (°C)
	Siede- anfang	20 Vol.-%	90 Siede- ende	
A	184	213	341	363
B	160	245	358	383
C	160	200	313	343
D	160	210	318	353
E	160	229	333	366
F	210	255	356	375
G	181	219	345	374

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 18 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Terpolymerisate gegenüber den allgemein gebräuchlichen Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten eine deutlich verbesserte Wirksamkeit in Mitteldestillatfraktionen aufweisen.

Darauf wird ein Prüfvolumen von 50 ml bei 30 kPa (300 mbar) über ein Whatman PTFE-Filter (φ 12 mm, Porenweite: 3 µm) filtriert und die Filtrationszeit bestimmt. Bei Filtrationszeiten >900 s wird alternativ das Filtratvolumen angegeben.

5

Tabelle 3: Löslichkeit der Terpolymerisate

		Filtrationszeit für 50 ml Testöl bei 20°C (s)
10	Blindwert (gemessen ohne Additiv)	203
15	Polymerisat (400 ppm) aus Beispiel	
	8	720
20	9	253
	10	221
	11	216
25	12	>900 (verstopft nach 13 ml)
	13	>900 (verstopft nach 18 ml)
30	14	259
	15	>900 (verstopft nach 16 ml)
35	16	501
	17	400
	18	391
40	EVA	>900 (verstopft nach 18 ml)
	EVA-DIB	>900 (verstopft nach 20 ml)
45		

Gegenüber handelsüblichen Produkten ist die Löslichkeit der neuen Polymerisate deutlich verbessert.

#### 50 Handhabbarkeit der Terpolymerisate

Als Maßstab für die Handhabbarkeit der neuen Polymerisate dient ihr Pour Point, gemessen an einer Polymerisat/Kerosin-Dispersion (50 Gew.-% Polymerisat, bezogen auf die Dispersion) nach ISO 3016.

55

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den Molekularmassenregler in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, anwendet.
- 5 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Molekularmassenregler Propionaldehyd ist.
6. Verwendung von Terpolymerisaten nach Anspruch 1 zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralöldestillaten, insbesondere Mineralölmitteldestillaten.
- 10 7. Verwendung von Terpolymerisaten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihre mittlere Molmasse 1.000 bis 3.000 g . mol<sup>-1</sup> ist.
8. Verwendung von Terpolymerisaten nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihre bei 140°C gemessene Schmelzviskosität 25 bis 500 mPa . s, vorzugsweise 40 bis 300 mPa . s beträgt.
- 15 9. Verwendung von Terpolymerisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Mineralöldestillaten in einer Menge von 0,001 bis 2, bzw. 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Destillat, zugesetzt werden.
- 20 10. Mineralöldestillate, die 0,001 bis 2 Gew.-% (bezogen auf Destillat) eines Terpolymerisats nach Anspruch 1 gelöst enthalten.

25

30

35

40

45

50

55